

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068113

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-244701

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : ARAI SO
TSUDA MASAYUKI
SAKURAI YOJI**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND LITHIUM BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high discharging capacity, high stability and a wide operating temperature range by specifying the amount of lithium in a transition metal main layer in a layer structure of a composite oxide containing Li, Ni, Co, M, and O in a specified rate and having the layer structure.

SOLUTION: This positive electrode active material for a lithium battery is a composite oxide having layer structure, represented by the composition formula: $\text{LiXNi}_{1-Y}\text{QCoQMYOZ}$. In the formula, $0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, and M is an element such as silicon, titanium, or the like. A rate of lithium in the transition metal main layer in the structure is 0.5% or more but 15% or less. Ni, Co, and element M contained mainly in the transition metal main layer in the structure are hardly mixed with lithium contained in the lithium main layer, change to randomly arranged rock-salt structure is retarded, and heat generation is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-68113

(P2001-68113A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース*(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 0 3

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-244701

(22)出願日

平成11年8月31日(1999.8.31)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者 荒井 創

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 津田 昌幸

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びリチウム電池

(57)【要約】

【課題】 放電容量が大きく安全性に優れ動作温度範囲の広いリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質は下記の組成式で与えられる層構造を有する複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であることを特徴とする。

組成式

$Li_xNi_{1-y-q}Co_qM_zO_z$

($0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y + q < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < q < 0.5$ 、 $1.8 \leq z \leq 2.2$ 、Mは珪素、チタンなど)

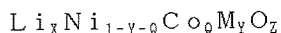
および上記正極活物質の製造方法とその正極活物質を使用したリチウム電池である。

【効果】 放電容量が大きくまた安全性に優れ使用温度範囲の広いリチウム電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の組成式で与えられる層構造を有する複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であることを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

組成式

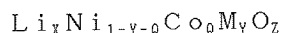


($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含有1種類以上の元素)

【請求項2】 前記元素Mがチタンを含むことを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項3】 下記の組成式で与えられる層構造を有する複酸化物であり、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であるリチウム電池用正極活物質の製造方法であって、原子比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{M}) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-q}\text{Co}_q\text{M}_y\text{O}_z$ 以外のリチウム化合物を除去することを特徴とするリチウム電池用正極活物質の製造方法。

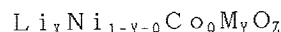
組成式



($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含有1種類以上の元素)

【請求項4】 下記の組成式で与えられる層構造を有する複酸化物であり、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であるリチウム電池用正極活物質を含む正極を有しリチウム金属またはリチウム化合物あるいはリチウムイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有し、リチウムイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴とするリチウム電池。

組成式



($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステ

ン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含有1種類以上の元素)

【請求項5】 前記リチウム電池用正極活物質が請求項3に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項4記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池、さらに詳細には、放電容量が大きくまた安全性に優れ使用温度範囲の広いリチウム電池を提供する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び問題点】 リチウムなどのアルカリ金属及びその化合物を負極活物質とする非水電解液電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョンもしくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充放電可逆性を両立させている。従来からこれらの正極活物質には、二硫化チタンなどの硫化物が提案されているが、これらは電圧が2V程度と低く、放電エネルギーが小さいという欠点があった。この問題を解決するために、4V級の電圧を示す正極活物質 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq X \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, 元素Mはニッケル以外の元素) が開発されている。これにより大容量を実現することができるが、同時にリチウム脱離によって高い酸化数状態の化合物を電池内に収容することになり、電池全体の安全性に問題が生じる場合があるという問題点があった。

【0003】 すなわち、特に満充電時など電圧が高い状態で、環境温度が高くなった場合や電池が内部短絡を起こしたような場合に、電池が発熱したり、極端な場合には発煙や発火が見られると言う安全性上の問題があった。また充電時にリチウムの脱離量が過度に多い場合、特に動作温度が高い場合に、正極が当初の結晶構造を維持できず、以降の放電容量が減少し、動作温度範囲が限定されるという問題があった。

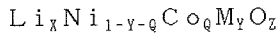
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような現状の課題を解決し、放電容量が大きく安全性に優れ動作温度範囲の広いリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を提供することにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 かかる目的を達成するために本発明によるリチウム電池用正極活物質は、下記の組成式で与えられる層構造を有する複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であることを特徴とする。

【0006】組成式



($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素)

【0007】また前記リチウム電池用正極活物質で特に前記元素Mがチタンを含むことを特徴としている。

【0008】また本発明のリチウム電池用正極活物質の製造方法では、原子比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{M}) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-q}\text{Co}_q\text{M}_y\text{O}_z$ 以外のリチウム化合物を除去することにより前記リチウム電池用正極活物質を製造することを特徴としている。

【0009】また本発明のリチウム電池は、前記リチウム電池用正極活物質、特に前記リチウム電池用正極活物質の製造方法により製造された前記リチウム電池用正極活物質を含む正極を有しリチウム金属またはリチウム化合物あるいはリチウムイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有しリチウムイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴としている。

【0010】本発明をさらに詳しく説明する。発明者は、放電容量が大きく安全性に優れたリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を鋭意探索した結果、前記のリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池により、従来よりも放電容量が大きく安全性に優れ動作温度範囲の広いリチウム電池用正極活物質とリチウム電池を製造、実現できることを確かめ、その認識の下に本発明を完成した。

【0011】本発明のリチウム電池用正極活物質は、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-q}\text{Co}_q\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素) で与えられる複酸化物である。

【0012】上記組成式中、Xは $0 \leq X \leq 1.1$ であるが、これはリチウム電池の充放電によって変化する範囲を示す。また詳細を後述するように、 $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$ であるが、Yは好ましくは $Y \leq 0.3$ 、さらに好ましくは $Y \leq 0.1$ である。さらに、Qは好ましくは $Q \leq 0.3$ 、さらに好まし

くは $Q \leq 0.2$ である。Zは $1.8 \leq Z \leq 2.2$ であるが、これは上記YおよびQの値および合成条件によって変化する範囲を示している。

【0013】本発明によるリチウム電池用正極活物質は、 Li_xNiO_2 をベースとする酸化還元対の割合が50%を越えており(すなわち $Y + Q < 0.5$)、また詳細を後述するように遷移金属主体層におけるリチウム占有率は0.5%以上15%以下である。これにより放電容量が大きいリチウム電池用正極活物質とリチウム電池を製造、実現できるという利点を有する。遷移金属主体層におけるリチウム占有率は、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。

【0014】 Li_xNiO_2 をベースとする酸化還元対が50%以下であったり、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が15%を越える場合は、十分な放電容量を得ることができない。

【0015】また原子比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{M}) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-q}\text{Co}_q\text{M}_y\text{O}_z$ 以外のリチウム化合物を除去して前記リチウム電池用正極活物質を製造する、本発明のリチウム電池用正極活物質の製造方法を用いることにより、リチウム主体層におけるニッケル混入率を5%以下程度までに抑制することができ、放電容量が大きい電池を構成するために好ましい。

【0016】また本発明のリチウム電池用正極活物質を用いることにより、安全性に優れたリチウム電池を実現できるという利点を有する。その理由は、現在のところ完全に明らかではないが、以下のようなものが考えられる。

【0017】すなわち組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-q}\text{Co}_q\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq X \leq 1.1$, $0 < Y + Q < 0.5$, $0 < Y < 0.5$, $0 < Q < 0.5$, $1.8 \leq Z \leq 2.2$, Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素) で与えられる複酸化物において、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%未満である場合は、特に満充電時など電圧が高い状態で、環境温度が高くなった場合や電池が内部短絡を起こしたような場合に、構造中の主に遷移金属主体層に入っているニッケル、コバルト、元素Mとリチウム主体層に入っているリチウムが自由混合を起こし、ニッケル、コバルト、元素M及びリチウムがランダムに配列した岩塩構造に変化するために、電池が発熱したり、極端な場合には発煙や発火が見られるが、構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上である場合は、構造中の主に遷移金属主体層に入っているニッケル、コバルト、元素Mとリチウム主体層に入っているリチウムが自

由混合しにくくなり、ニッケル、コバルト、元素M及びリチウムがランダムに配列した岩塩構造への変化が抑制されるためと考えられる。

【0018】遷移金属主体層におけるリチウム占有率は0.5%以上であればよく、安全性の観点から特に上限はないが、高すぎると放電容量が減少するので、実用上の観点から、本発明で示すように15%以下とする必要がある。前述のように、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。

【0019】また遷移金属主体層におけるリチウム占有率を0.5%以上にするために、珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素Mを含むことが必要である。

【0020】前記元素Mは+4価状態を取りやすく、リチウムと酸素を含む化合物である $Li_xMO_{2+R/2}$ (Rは正数) のような化合物を作り、 $Li_xNi_{1-q}Co_qO_z$ と固溶して、遷移金属主体層におけるリチウム占有率を高くすることができるためと考えられる。前記元素Mとしては、比較的資源が豊富という観点から、チタン、マンガン、鉄、ジルコニウム、モリブデン、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛が特に好ましい。また前記元素Mとしては、ニッケル+3価とイオン半径が近く、固溶しやすいという観点から、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウムが好ましく、資源性を合わせて考えると、チタン、マンガン、鉄が特に好ましい。

【0021】特にチタンは前記 $Li_xMO_{2+R/2}$ (Rは正数) における $M=Ti$ において、 $R=1/3$ の $Li_{1/3}TiO_{13/6}$ (つまり $Li_2Ti_5O_{13}$)、 $R=1/2$ の $Li_{1/2}TiO_{9/4}$ (つまり $Li_2Ti_4O_9$)、 $R=2/3$ の $Li_{2/3}TiO_{7/3}$ (つまり $Li_2Ti_3O_7$)、 $R=12/17$ の $Li_{12/17}TiO_{40/12}$ (つまり $Li_{12}Ti_{17}O_{40}$)、 $R=4/5$ の $Li_{4/5}TiO_{12/5}$ (つまり $Li_4Ti_5O_{12}$)、 $R=2$ の Li_2TiO_3 等のチタン酸リチウム化合物を容易に合成することができ、また $Li_xNi_{1-q}Co_qO_z$ と固溶しやすく、また前記チタン酸リチウム化合物が $Li_xNi_{1-q}Co_qO_z$ の合成温度付近で安定なために前記元素Mとして特に好ましい。

【0022】一方、前記元素Mの含有量が高いと、放電容量が減少するので、元素Mの置換量に相当するYは $Y<0.5$ を満たす必要があり、好ましくは $Y\leq 0.3$ 、最も好ましくは $Y\leq 0.1$ である。また本発明のリチウム電池用正極活物質を用いることにより、動作温度範囲の広いリチウム電池用正極活物質とリチウム電池を製造、実現できるという利点を有する。

【0023】その理由は、現在のところ完全に明らかではないが、以下のようなものが考えられる。すなわち組成式 $Li_xNi_{1-y-q}Co_qMyO_z$ ($0\leq x\leq 1.1$ 、 0

$<Y+Q<0.5$ 、 $0<Y<0.5$ 、 $0<Q<0.5$ 、 $1.8\leq Z\leq 2.2$ 、Mは珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素) で与えられる複酸化物において、コバルトの置換量に相当するQが、 $0<Q$ であることにより、充電時にリチウム脱離量を抑制することができ、動作温度が高い場合でも、正極が当初の結晶構造を維持でき、放電容量の減少が起こらず、動作温度範囲が広くなると考えられる。放電容量の大きい電池を構成するためには、 $Q<0.5$ であることが必要であり、好ましくは $Q\leq 0.3$ 、最も好ましくは $Q\leq 0.2$ である。

【0024】また原子比で $Li/(Ni+Co+M)>1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $Li_xNi_{1-y-q}Co_qMyO_z$ 以外のリチウム化合物を除去して前記リチウム電池用正極活物質を製造することにより、過剰のリチウムを反応系中に入れて、遷移金属主体層におけるリチウム占有率を高めたり調節したりすることができる。

【0025】 $Li/(Ni+Co+M)>4$ で得られる効果は $Li/(Ni+Co+M)=4$ と同等であり、 $Li/(Ni+Co+M)>4$ の場合は $Li_xNi_{1-y-q}Co_qMyO_z$ 以外の、除去すべきリチウム化合物の量が増えるだけであるため、経済的な観点から $1<Li/(Ni+Co+M)\leq 4$ である。また $Li/(Ni+Co+M)\leq 1$ である場合には、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%未満になることが多いため、 $1<Li/(Ni+Co+M)$ とすることが有効である。

【0026】本製造方法によって得られた正極活物質を用いて電池正極を形成するには、前記複酸化物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、或いは、かかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器にいれる、あるいはステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。

【0027】本製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池では、負極活物質としてリチウムを用いる場合は、一般のリチウム電池のそれと同様にシート状にして、またそのシートをニッケル、ステンレス等の導電体網に圧着して負極として形成される。また負極活物質としては、リチウム以外にリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金を用いることができる。さらに炭素など、いわゆるロッキングチェア電池(リチウムイオン電

池)用の負極を用いることもでき、充電反応により正極から供給されるリチウムイオンを電気化学的に挿入し、炭素-リチウム負極などとすることもできる。また充放電を繰り返す行ことで二次電池として用いることもできる。

【0028】本製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池では、電解液として、例えばジメトキシエタン、ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート等の有機溶媒に、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 等のルイス酸を溶解した非水電解質溶媒、或いは固体電解質、高分子電解質、前記有機溶媒を担持させた高分子電解質等が使用できる。

【0029】さらにセパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【0030】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0031】

【実施例1】図1は本発明によるリチウム電池用正極活物質の製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。

【0032】正極活物質は、次のようにして製造した試料aを用いた。まず水酸化リチウム-水和物と硝酸ニッケル六水和物と硝酸コバルト六水和物とルチル型酸化チタンを、原子比で $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Ti}=20:8:1:1$ となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。X線回折により、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が4.3%であることが判明した。この試料をaとする。

【0033】この正極活物質試料aを真空乾燥した後、粉砕して粉末とし、導電剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6(厚さ0.5mm、直径15mm)とした。

【0034】次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容積混合溶媒に LiPF_6 を溶解させた1規定溶液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型電池を作製した。

【0035】このようにして作製した試料aを正極活物質とする電池を、25℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0036】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、300度まで加熱した際の吸発熱を走査型示差熱分析を用いて観察したところ、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従ってこの試料aを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱することではなく、安全性の高い電池を実現できる。

【0037】また試料aを正極活物質とする電池を、40℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後0.5mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、広い温度範囲で高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0038】

【実施例2】実施例2では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料bを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム-水和物と硝酸ニッケル六水和物と硝酸コバルト六水和物とルチル型酸化チタンを、原子比で $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Ti}=20:7:2:1$ となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。

【0039】次にこの混合物を25℃で水洗し、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。X線回折により、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が2.3%であることが判明した。この試料をbとする。

【0040】このようにして作製した試料bを正極活物質とする電池を、25℃において0.5mA/cm²の

電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、300度まで加熱した際の吸発熱を走査型示差熱分析を用いて観察したところ、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従ってこの試料bを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱することではなく、安全性の高い電池を実現できる。

【0041】また試料bを正極活物質とする電池を、40℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後0.5mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、広い温度範囲で高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0042】

【実施例3】実施例3では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料cを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物と硝酸ニッケル六水和物と硝酸コバルト六水和物とルチル型酸化チタンを、原子比でLi:Ni:Co:Ti=20:8:1:1となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で800℃で24時間熱処理することにより、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Ti_{0.1}O₂とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Ti_{0.1}O₂以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Ti_{0.1}O₂を得た。X線回折により、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Ti_{0.1}O₂は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が2.0%であることが判明した。この試料をcとする。

【0043】このようにして作製した試料cを正極活物質とする電池を、25℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0044】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、300度まで加熱した際の吸発熱を走査型示差熱分析を用いて観察したところ、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従ってこの試料cを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱することではなく、安全性の高い電池を実現できる。

【0045】また試料cを正極活物質とする電池を、4

0℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後0.5mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、広い温度範囲で高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0046】

【実施例4】実施例4では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料dを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物と硝酸ニッケル六水和物と硝酸コバルト六水和物とルチル型酸化チタンを、原子比でLi:Ni:Co:Ti=40:17:2:1となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Ti_{0.05}O₂とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Ti_{0.05}O₂以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Ti_{0.05}O₂を得た。X線回折により、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Ti_{0.05}O₂は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%であることが判明した。この試料をdとする。

【0047】このようにして作製した試料dを正極活物質とする電池を、25℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0048】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、300度まで加熱した際の吸発熱を走査型示差熱分析を用いて観察したところ、弱い吸熱が認められた。従ってこの試料dを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱する可能性が低く、安全性の高い電池を実現できる。

【0049】また試料dを正極活物質とする電池を、40℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後0.5mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、広い温度範囲で高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0050】実施例1～4では、具体的なX、Y、Q、Mを有する組成式Li_xNi_{1-y-q}Co_qM_yO₂と与えられる複酸化物であるリチウム電池用正極活物質の具体例とその製造方法の具体例、及びそれを用いる電池の具体例について示したが、一般に、組成式Li_xNi_{1-y-q}Co_qM_yO₂ (0≤X≤1.1, 0<Y+Q<0.5, 0

$<Y<0.5$ 、 $0<Q<0.5$ 、 $1.8\leq Z\leq 2.2$ 、 M は珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛の何れかを含む1種類以上の元素)で与えられる複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上15%以下であることを特徴とするリチウム電池用正極活物質であり、特に前記元素 M がチタンを含むことを特徴とし、また特に原子比で $Li/(Ni+M)>1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素 M の化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $Li_xNi_{1-y-q}Co_qMyO_z$ 以外のリチウム化合物を除去することにより前記リチウム電池用正極活物質を製造することを特徴とし、前記リチウム電池用正極活物質、特に前記リチウム電池用正極活物質の製造方法により製造された前記リチウム電池用正極活物質を含む正極を有しリチウム金属またはリチウム化合物あるいはリチウムイオンを可逆的に挿入・脱離できる物質を含む負極を有しリチウムイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有するリチウム電池である場合には、同様の効果を生じることはいうまでもない。

【0051】

【比較例1】比較例1では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料eを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物と硝酸ニッケル六水和物を、原子比で $Li:Ni=2:1$ となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、 $LiNiO_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、 $LiNiO_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $LiNiO_2$ を得た。X線回折により、 $LiNiO_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.0%であることが判明した。この試料をeとする。

【0052】このようにして作製した試料eを正極活物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。

【0053】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したところ、強い発熱が認められた。従ってこの試料eを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱を起こす可能性が高く、電池の安全性が低いことが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、安全性が高いことが分かる。

【0054】また試料eを正極活物質とする電池を、40℃において0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後0.5mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が小さく、40℃における特性劣化が起こることが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、動作温度範囲が広いことが分かる。

【0055】

【比較例2】比較例2では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料fを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物と硝酸ニッケル六水和物と硝酸コバルト六水和物を、原子比で $Li:Ni:Co=20:9:1$ となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を得た。X線回折により、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.0%であることが判明した。この試料をfとする。

【0056】このようにして作製した試料fを正極活物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。

【0057】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したところ、強い発熱が認められた。従ってこの試料eを正極活物質とする電池は満充電の際に高温で発熱を起こす可能性が高く、電池の安全性が低いことが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、安全性が高いことが分かる。

【0058】

【比較例3】比較例3では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料gを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物と硝酸ニッケル六水和物とルチル型酸化チタンを、原子比で $Li:Ni:Ti=20:9:1$ となるように混合し、大気中で500℃で6時間、続けて大気中で700℃で24時間熱処理することにより、 $LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25℃で水洗し、 $LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ を得た。X線回折により、 $LiNi_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.0%であることが判明した。この試料をgとする。

$i_{0.1}O_2$ を得た。X線回折により、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が3.9%であることが判明した。この試料をgとする。

【0059】このようにして作製した試料gを正極活物質とする電池を、 $0.5mA/cm^2$ の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。

【0060】また試料gを正極活物質とする電池を、4

0℃において $0.5mA/cm^2$ の電流密度で4.3Vまで充電し、4.3Vに到達後に電流を遮断して、そのまま電池を1週間保持し、その後 $0.5mA/cm^2$ の電流密度で3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が小さく、40℃における特性劣化が起こることが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、動作温度範囲が広いことが分かる。

【0061】表

	試料	遷移金属主体層のリチウム占有率(%)	25℃での第1回目の放電容量(mAh/g)	走査型示差熱分析における吸発熱	4.3Vまで充電し40℃で1週間保持した後の放電容量(mAh/g)
【実施例1】	a	4.3	190	吸熱	185
【実施例2】	b	2.3	180	吸熱	175
【実施例3】	c	2.0	185	吸熱	180
【実施例4】	d	0.5	195	弱い吸熱	190
【比較例1】	e	0.0	210	発熱	140
【比較例2】	f	0.0	200	発熱	—
【比較例3】	g	3.9	190	—	130

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びリチウム電池によれば、放電容量が大きくまた安全性に優れ使用温度範囲の広いリチウム電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

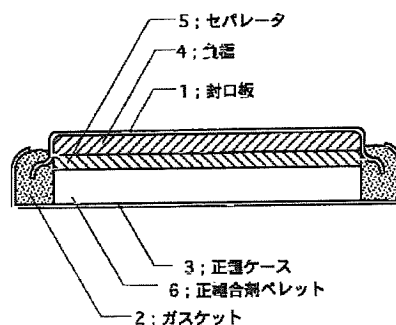
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン型電池の構成例

を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 封口板
- 2 ガスケット
- 3 正極ケース
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 正極合剤ペレット



(9) 開2001-68113 (P2001-68113A)

フロントページの続き

(72)発明者 櫻井 庸司

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA10 BB05 BD00

5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL06 AL12

AM03 AM04 AM07 AM11 AM16

BJ03